

DERWENT-ACC-NO: 2000-262673  
DERWENT-WEEK: 200023  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Negative electrode for lithium secondary battery having non-aqueous electrolyte - consists of a molded part of mixture containing lithium-containing composite nitride, carbon material, and binder

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA DENCHI KOGYO KK[MATSN], NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP[NITE]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0232027 (August 18, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000067853	March 3, 2000	N/A	007	H01M 004/02

A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000067853A	N/A	1998JP-0232027	August 18, 1998

INT-CL (IPC): H01M004/02; H01M004/58 ; H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000067853A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - A negative electrode consists of the molded part of a mixture containing a lithium-containing composite nitride, a carbon material, and a binder. The molded part serves as an active material and has a density of 1.0 g/cm<sup>3</sup> or more to 1.95 g/cm<sup>3</sup> or less

DETAILED DESCRIPTION - The lithium-containing composite nitride consists of Li<sub>3-x-y</sub>M<sub>x</sub>N. M = at least one transition element selected from the group consisting of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu; x = 0.1 - 0.8; y = 0 - 2-x.

USE - The negative electrode is used for a lithium secondary battery having a non-aqueous electrolyte.

ADVANTAGE - The lithium-containing composite nitride exerts sufficient mix density in a rolling process for producing an electrode. The result yields sufficient contact between particles in the mix to prevent a deterioration in characteristics caused by defective current collection. The use of the negative electrode yields the lithium secondary battery having high energy density and superior cycling characteristics.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5

TITLE-TERMS:

NEGATIVE ELECTRODE LITHIUM SECONDARY BATTERY NON AQUEOUS  
ELECTROLYTIC CONSIST

PART MIXTURE CONTAIN LITHIUM CONTAIN COMPOSITE NITRIDE CARBON MATERIAL  
BIND

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B5;

EPI-CODES: X16-B01F; X16-E01; X16-E01C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-080365

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-196171

CLIPPEDIMAGE= JP02000067853A

PAT-NO: JP02000067853A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000067853 A

TITLE: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: March 3, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HASEGAWA, MASAKI	N/A
YAMAURA, JUNICHI	N/A
FUJINO, MAKOTO	N/A
TSUTSUMI, SHUJI	N/A
KONDO, SHIGEO	N/A
MASASHIRO, TAKAHISA	N/A
SAKURAI, YOJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA BATTERY INDUSTRIAL CO LTD	N/A
NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>	N/A

APPL-NO: JP10232027

APPL-DATE: August 18, 1998

INT-CL (IPC): H01M004/02;H01M004/58 ;H01M010/40

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a battery having an excellent cycle characteristic by making a negative electrode mix density appropriate by using a molded product comprising a mixture containing a predetermined compound lithium-containing nitride, a carbon material and a binder and having a density of a specific range as an active material of a negative electrode.

**SOLUTION:** A molded product comprising a mixture containing a compound lithium-containing nitride represented by a formula:  $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$  (M represents at least one transition element selected from a group consisting of Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni and Cu, 0.1

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-67853

(P2000-67853A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 0 3
	4/58		5 H 0 1 4
	10/40		Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-232027

(22) 出願日 平成10年8月18日(1998.8.18)

(71) 出願人 592199320

松下電池工業株式会社

大阪府守口市松下町1番1号

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 長谷川 正樹

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

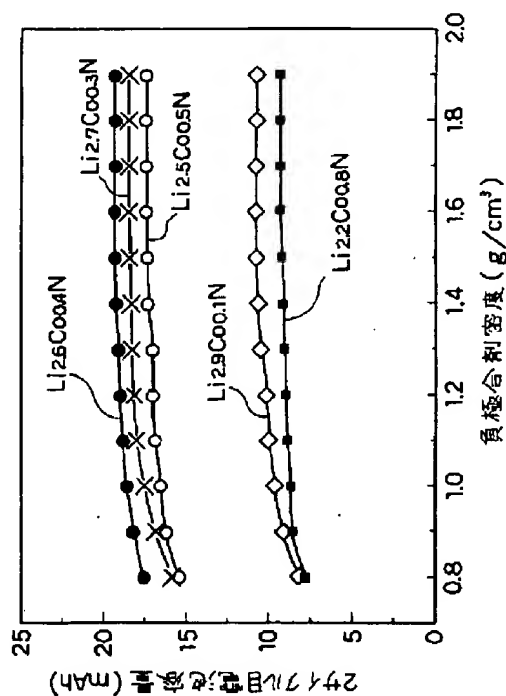
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極

(57) 【要約】

【課題】  $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$  (MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移元素、 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 2-x$ ) で表されるリチウム含有複合窒化物を負極活物質材料とするリチウム二次電池のサイクル特性を向上することを目的とする。

【解決手段】 リチウム含有複合窒化物、炭素材料および結着剤を含む成形合剤の密度を $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以上 $1.95 \text{ g/cm}^3$ 以下とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質としての一般式 $Li_{3-x-y}M_xN$ （式中MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移元素を表し、 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 2-x$ ）で表されるリチウム含有複合窒化物、炭素材料、および結着剤を含有する混合物の成形体からなり、前記成形体の密度が $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以上 $1.95 \text{ g/cm}^3$ 以下であることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項2】 前記成形体の密度が $1.4 \text{ g/cm}^3$ 以上である請求項1記載のリチウム二次電池用負極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム含有複合窒化物を活物質とするリチウム二次電池の負極に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を電極材料とするリチウム二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が得られる。この電池のさらなる性能向上をめざして、多くの研究が行われている。これまで非水電解質二次電池の正極活物質として、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $Cr_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が提案されている。一方、負極についても種々の材料が検討され、炭素材料やアルミニウム合金等が負極活物質として、実用化されている。

【0003】上記の負極活物質材料の中で、炭素材料が最も高性能を示し、広く用いられている。しかし、この材料は既に理論容量（約 $370 \text{ mAh/g}$ ）に近い容量で使われており、さらに大幅な高エネルギー密度化をすることが困難な状況である。そこで、今後のリチウム二次電池のより一層の高容量化を可能にする負極活物質材料として、リチウム含有複合窒化物が注目されている。このリチウム含有複合窒化物は、一般式 $Li_{3-x-y}M_xN$ で表される。式中MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移元素を表す。 $x$ および $y$ は各々 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 2-x$ の範囲で示される実数を示す。なお、 $x < 0.1$ では容量が極端に低下し、 $0.8 < x$ では単一相が得られない。また、 $2-x < y$ ではリチウム二次電池の負極としての電位が $1.5 \text{ V}$ 以上となり、電池電圧が低下してしまうため、好ましくない。ここで、前記一般式において $y=0$ の組成が化学量論組成であり、一般的な組成である。従って、以降、 $y$ は省略し $Li_{3-x}M_xN$ の形式で記述する。

【0004】このリチウム含有複合窒化物は、リチウムの挿入・脱離の反応電位がリチウムに対して平均で約 $0.8 \text{ V}$ と低く、また、炭素材料を大きく上回る高容量を有しており、電池の高容量化が期待できる材料であ

る。また、極板作製においても、多くの改良が必要ではあるが、従来の炭素材料を用いた負極の作製技術を応用することで極板化が可能である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウム含有窒化物は、前述のように極板化することは可能であるが、活物質、導電剤、結着剤等を主成分とする混合物である合剤の密度によって電極特性が大きく影響を受け、安定した特性を得ることが容易ではない。特に、合剤密度が低い場合には、大幅な特性の低下が見られる。本発明は、リチウム含有複合窒化物を活物質とする負極合剤密度を適切にしてサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用負極は、活物質としての一般式 $Li_{3-x-y}M_xN$ （式中MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、およびCuからなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移元素を表し、 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 2-x$ ）で表されるリチウム含有複合窒化物、炭素材料、および結着剤を含有する混合物の成形体からなり、前記成形体の密度を $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以上 $1.95 \text{ g/cm}^3$ 以下としたことを特徴とする。前記成形体の密度は、 $1.4 \text{ g/cm}^3$ 以上であることがより好ましい。

## 【0007】

【発明の実施の形態】前記の一般式 $Li_{3-x}M_xN$ で表されるリチウム含有複合窒化物は、非常に高容量であり、例えばMがCoで、 $x=0.4$ の組成では $700 \text{ mAh/g}$ 以上の容量を有し、リチウム二次電池用負極活物質材料として有望なものの一つである。しかし、前述のように極板の合剤密度により電極特性が大きく影響を受けてしまう。これは、合剤内部での活物質粒子間や活物質粒子と導電剤粒子間の接触の状態が合剤密度により異なるためであると考えられる。特に、合剤密度が低い場合には、粒子間の接触が不安定になり、充放電の繰り返しにともなう活物質粒子の体積変化が原因となって集電不良が起り、特性劣化を引き起こすこととなる。そこで、本発明者らは、極板作製時の圧延工程で十分な合剤密度とすることによって、合剤内部での粒子間の接触を十分にとり、集電不良による特性劣化を防止できることを見いだした。従って、本発明は、 $Li_{3-x}M_xN$ を活物質とする電極合剤密度を管理することにより、高性能な極板を再現性よく得るものである。

## 【0008】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

《実施例1》本実施例では遷移元素Mとしてコバルトを用いた場合について説明する。なお、本実施例における電池作製の作業工程は全て窒素雰囲気中で行った。まず、 $Li_{2.9}Co_{0.1}N$ 、 $Li_{2.7}Co_{0.3}N$ 、 $Li_{2.6}C$

0.4N、 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 、および $\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{N}$ の各組成のリチウム-コバルト複合窒化物を用いた負極を以下のようにして作製した。リチウム-コバルト複合窒化物粉末と炭素粉末および結着剤としてのポリ4フッ化エチレン粉末を100:25:5の重量比で混合した。十分に混合した後、この合剤をシート状に圧延し、これを直径13.0mmの円盤状に打ち抜き極板とした。その際、圧力を調整し合剤密度が0.8g/cm<sup>3</sup>、0.9g/cm<sup>3</sup>、1.0g/cm<sup>3</sup>、1.1g/cm<sup>3</sup>、1.2g/cm<sup>3</sup>、1.3g/cm<sup>3</sup>、1.4g/cm<sup>3</sup>、1.5g/cm<sup>3</sup>、1.6g/cm<sup>3</sup>、1.7g/cm<sup>3</sup>、1.8g/cm<sup>3</sup>、1.9g/cm<sup>3</sup>、1.95g/cm<sup>3</sup>となるようにしたそれぞれの場合について極板を作製した。しかしながら、1.95g/cm<sup>3</sup>を越えるような高密度の極板を作製することはできなかった。また、極板の重量は35mgとなるようにそれぞれの厚みを調整した。

【0009】次に、正極を以下のようにして作製した。コバルト酸リチウム粉末と炭素粉末および結着剤としてのポリ4フッ化エチレン粉末を100:15:5の重量比で混合した。十分に混合した後、この合剤をシート状に圧延し、これを直径12.5mmの円盤状に打ち抜き極板を作製した。このとき、合剤密度は3.3g/cm<sup>3</sup>となるようにした。ここで、正極の重量は負極容量がコバルト含有量xによって変化するため、組み合わせる負極に合わせて厚みを変えることにより重量を調整した。具体的には、負極合剤の組成がx=0.1のとき正極の重量は115mgとした。同様に、x=0.3のとき185mg、x=0.4のとき200mg、x=0.5のとき185mg、x=0.8のとき100mgとした。なお、このコイン形電池の作製に際しては、あらかじめ作製した正極を電気化学的に脱リチウム化処理を行\*

った後、極板のみを取り出して用いた。これは、負極活物質として前記のリチウム含有複合窒化物 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ と、正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ を組み合わせた電池を作製する場合、正極、負極のいずれか一方をあらかじめ脱リチウム化処理（化成処理）しておく必要があるためである。本実施例では、正極活物質に対して電気化学的な脱リチウム処理（化成処理）を行った。化成処理方法は、対極に金属リチウムを用いた電気化学セルを構成し、電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で上限電圧4.2Vまで充電することにより行った。

【0010】図1に、上述の方法で作製した正、負極板を用いて組み立てたコイン形電池の断面図を示す。電池作製手順としては、まず、ケース11に接合した集電体12に正極13を圧着した。続いて、その上にセパレータとしての多孔質ポリエチレンシート14を設置し、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に1Mの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解した溶液をケース内に注液した。このケースに、内面に設置した集電体18に負極15を圧着し、周縁に封口リング17を装着した封口板16を重ねた後、プレス封口機を用いかしめ封口してコイン形電池を作製した。

【0011】以上のようにして作製した電池を用いて電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>、電圧範囲2.0V~4.1Vで定電流充放電を行い、各電池の特性を評価した。図2に各電池の2サイクル目の容量と負極合剤密度との関係を、また、図3および表1に2サイクル目の容量に対する50サイクル目の容量維持率と負極合剤密度との関係をそれぞれ示す。

【0012】

【表1】

負極合剤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	50サイクル目容量維持率(%)				
	$\text{Li}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{N}$	$\text{Li}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$	$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	$\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$	$\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{N}$
0.8	36.2	40.1	49.2	49.9	50.1
0.9	65.3	65.8	76.5	76.8	77.6
1	80.1	81	87.3	87.5	88.1
1.1	85.1	86.1	89.5	89.9	90.6
1.2	89	89.9	92.2	92.6	93.5
1.3	93.3	95	95	95.1	95.1
1.4	94.3	96.9	97	97	96.8
1.5	95.4	97.3	97	97.2	96.8
1.6	95.9	97.4	97	97.3	96.8
1.7	96.1	98.2	98.2	98.1	97.2
1.8	96.1	98.1	98.2	98.2	97.2
1.9	95.2	98.1	98.2	98.2	97.3
1.95	95.2	98.1	98.2	98.2	87.3

【0013】図2、図3および表1に示すように、負極活物質であるリチウム-コバルト複合窒化物のコバルト含有量xに関わらず、初期容量は十分な特性が得られているが、負極合剤密度が小さな電池では充放電サイクル※50

※に伴い容量の劣化が大きいことがわかる。特に、負極合剤密度が1.0g/cm<sup>3</sup>未満では十分な特性が得ることができない。1.0g/cm<sup>3</sup>以上で実用上十分な特性が得られるが、1.4g/cm<sup>3</sup>以上であることがさ

らに良い容量維持率が得られより好ましい。

【0014】《実施例2》本実施例では、負極活物質として用いる $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ の遷移元素MとしてTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cuの各元素を用い、xを0.5とした場合について説明する。まず、負極活物質として $\text{Li}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{V}_{0.5}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ 、および $\text{Li}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{N}$ の各リチウム複合窒化物を用い、実施例1と同様の方法で合剤密度0.8g/cm<sup>3</sup>、0.9g/cm<sup>3</sup>、1.0g/cm<sup>3</sup>、1.1g/cm<sup>3</sup>、1.2g/cm<sup>3</sup>、1.3g/cm<sup>3</sup>、1.4g/cm<sup>3</sup>、1.5g/cm<sup>3</sup>、1.6g/cm<sup>3</sup>、1.7g/cm<sup>3</sup>、1.8g/cm<sup>3</sup>、1.9g/cm<sup>3</sup>、1.95g/cm<sup>3</sup>である負極を作製した。ただし、1.95g/cm<sup>3</sup>を超えるような高密度の極板を作製することはできなかった。

【0015】次に、実施例1と同様にコバルト酸リチウムを用いた正極を作製し、化成処理を行った。ここで、極板重量はいずれの場合も負極が35mg、正極が180mgとなるようにした。これら正、負極を用いてコイン形電池を作製し、その特性を評価した。図4、図5および表2に各電池の2サイクル目の容量に対する50サイクル目の容量維持率と負極合剤密度の関係を示す。

【0016】

【表2】

負極合剤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	50サイクル目容量維持率(%)						
	$\text{Li}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}$	$\text{Li}_{2.5}\text{V}_{0.5}\text{N}$	$\text{Li}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$	$\text{Li}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{N}$	$\text{Li}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{N}$	$\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$	$\text{Li}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{N}$
0.8	41	52.2	43.5	56.3	32.1	49.9	63.2
0.9	70.5	79.1	65.5	79.9	71.3	76.8	80.2
1	90.3	90	90	90	90.1	90	90.1
1.1	90.8	91.6	90	91.8	91.9	92	92.1
1.2	91.5	93.5	90	93.5	93	92.6	93.6
1.3	94.6	96.8	92.5	95.1	95.1	95.1	96.5
1.4	96	97.1	94.8	97	95.8	97	97.2
1.5	96.2	97.6	95.5	97.2	96.3	97.2	97.6
1.6	96.2	97.8	96.8	97.8	96.3	97.3	97.8
1.7	97.1	98.1	95.8	99	96.3	98.1	98.1
1.8	97.2	99.2	95.8	99	96.3	98.2	98.2
1.9	97.2	99.2	95.8	99	96.3	98.2	98.2
1.95	97.2	99.2	95.8	99	96.3	98.2	98.2

【0017】図4、図5および表2に示したように、負極活物質としてTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、またはCuの各遷移元素を含むチウム複合窒化物を用いた場合、いずれもリチウム-コバルト複合窒化物の場合と同様に負極合剤密度が1.0g/cm<sup>3</sup>以上で実用上十分な特性が得られ、特に、1.4g/cm<sup>3</sup>以上であることがさらに良い容量維持率が得られより好ましいことがわかる。

【0018】以上の実施例では、特定の正・負極や電解質を用いたが、本発明はこれら実施例に示したものに限定されるものではない。たとえば、正極活物質には $\text{LiCoO}_2$ を用いたが、本発明は負極に関するものである。正極活物質の種類によらず効果を得ることができ、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 等をはじめとする各種リチウム二次電池用正極活物質として利用可能な材料を用いても、同様の結果を得ることができることはもちろんである。ただし、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等をはじめとする、活物質の初期状態が放電状態であり、リチウムを脱離することにより充電されるような正極活物質を用いる場合には、上記実施例と同様に化成処理する必要がある。

※る。

【0019】電池作製前の電極の化成処理（脱リチウム化成処理）については、上記実施例では正極を化成処理して用いたが、正極、負極のいずれか一方もしくは両方を化成処理することで同様の効果が得られる。また、化成処理の方法として、電気化学セルを用いた電気化学的化成処理の例を示したが、酸化剤等を用いた化学的化成処理（化学的なりチウム脱離処理）を正極、負極のいずれに対して行った場合でも同様の結果が期待される。さらに、合成の段階でリチウム量を制御し $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$  ( $0 \leq y \leq 2-x$ )の組成式においてyの値の大きな非化学量論組成の材料を合成すれば、正極、負極ともに脱リチウムの化成処理を行うことなく用いることができ、この場合にも同様の効果が期待されるのは当然のことである。もちろん、正極活物質材料の合成の段階でリチウム量を制御することにより、非化学量論組成とすることも有効である。ただし、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 等をはじめとする初期状態でリチウムを含有しない正極活物質を用いる場合には、上述の様な化成処理や非化学量論組成の材料の合成を行う必要はない。

【0020】結着剤についても、上記実施例では、ポリ四フッ化エチレン粉末を用いたが、これに限定されるも

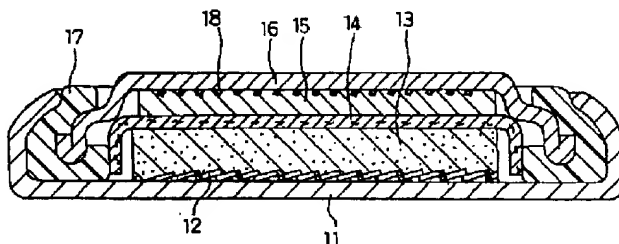
のではなく、スチレンブタジエンゴム（SBR）をはじめとするリチウム電池用電極の結着剤として利用可能な材料であれば同様の効果を得ることができる。また、電解質についても、上記実施例では電解質塩として六フッ化リン酸リチウムを、電解液の溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒を用いたが、これに限定されるものではなく、電解質塩として過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムをはじめとするリチウム二次電池に用いられる電解質塩を、溶媒としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、ジオキサラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等をはじめとするリチウム二次電池に用いられる非プロトン性の溶媒を単独もしくは混合して用いても同様の効果が期待できる。さらに、リチウムイオン伝導性電解質として、電解液のみならず固体電解質を用いた場合にも同様な効果が期待される。さらに、電池の形態についてもコイン形に限らず、円筒形、角形の電池において同様の効果が得られる。

【0021】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高エネルギー密度を有し、かつサイクル特性に優れた非水電解質リチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】本発明の実施例におけるコイン形電池の縦断面図である。

【図2】負極活物質として $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  ( $x=0, 1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8$ )を用いた電池の2サイクル目容量と負極合剤密度の関係を示す図である。

【図3】負極活物質として $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  ( $x=0, 1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8$ )を用いた電池の50サイクル目の容量維持率と負極合剤密度の関係を示す図である。

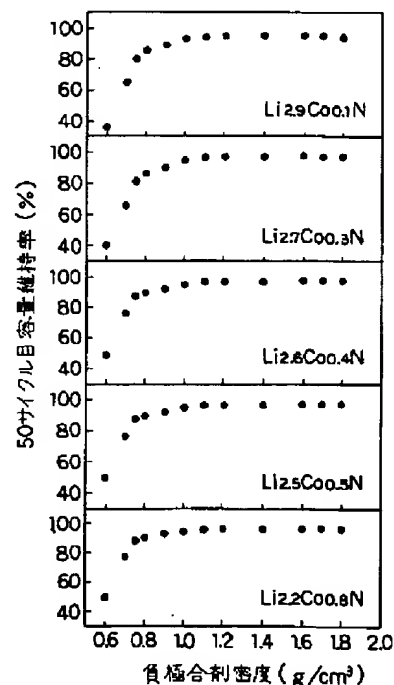
【図4】負極活物質として $\text{Li}_{2.6}\text{M}_{0.4}\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ )を用いた電池の50サイクル目の容量維持率と負極合剤密度の関係を示す図である。

【図5】負極活物質として $\text{Li}_{2.6}\text{M}_{0.4}\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )を用いた電池の50サイクル目の容量維持率と負極合剤密度の関係を示す図である。

【符号の説明】

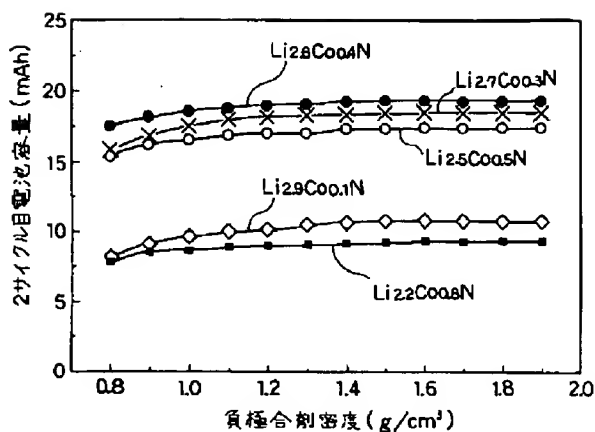
- 11 ケース
- 12 正極集電体
- 13 正極
- 14 セパレータ
- 15 負極
- 16 封口板
- 17 封口リング
- 18 負極集電体

【図3】

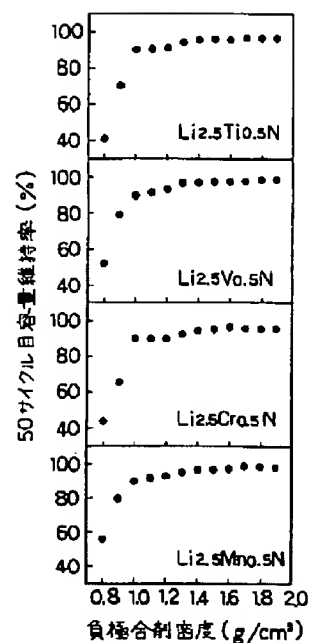




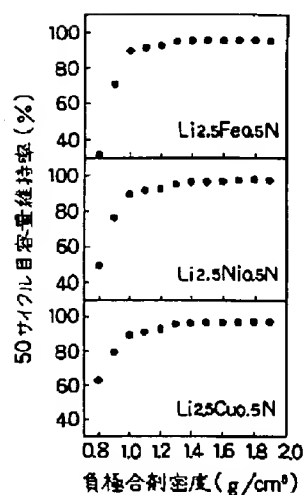
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山浦 純一  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 藤野 信  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 堤 修司  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 近藤 繁雄  
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 正代 尊久  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 櫻井 庸司  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本電信電話株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB04 BB11 BB15  
BD05  
5H014 AA02 BB05 BB06 EE01 EE07  
HH08  
5H029 AJ05 AK03 AL01 AM03 AM05  
AM07 CJ06 EJ04 EJ12 HJ02  
HJ08